第 51 卷 第 10 期 2015 年 10 月 第1153-1162页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.10 Oct. 2015 pp.1153-1162

先进镍基单晶高温合金组织稳定性及力学行为的研究进展*

金 涛 周亦胄 王新广 刘金来 孙晓峰 胡壮麒

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 从先进镍基单晶高温合金的微观组织稳定性和力学行为为2个方面, 简要介绍了γ'相筏化、TCP相析出、高温和超高温低应力蠕变以及低周和热机械疲劳的主要研究进展. 合金元素Ru的添加提高了合金的高温低应力蠕变寿命, 但也间接促进了拓扑倒置现象的发生. 随时效时间的延长和时效温度的升高, μ相中的难熔元素含量都会明显增加; 随着外加应力的增加, μ相的析出量增加, 压应力则相反. μ相在析出的过程中会形成大量的面缺陷, 这些缺陷会促进其它TCP相如P相和R相的形核. 在高温低应力蠕变的过程中, 镍基单晶高温合金中出现另一种重要的a<010>超位错, 通过滑移和攀移相结合的方式在γ相中缓慢运动. 在超高温蠕变条件下, 开始出现一个蠕变加速的孕育期, 这与γ基体在超高温下不同程度的宽化有关. Ru的添加显著降低了合金的层错能, 在低周疲劳的过程中可引起层错贯穿γ/γ'界面、a/6<112> Shockley拖后位错切入γ'相等复杂变形机制. 在热机械疲劳的过程中, 裂纹萌生的位置、微观结构的变化以及抗氧化性能都会影响镍基单晶高温合金的寿命.

关键词 镍基单晶高温合金, 组织稳定性, 力学行为

中图法分类号 TG146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)10-1153-10

RESEARCH PROCESS ON MICROSTRUCTURAL STABILITY AND MECHANICAL BEHAVIOR OF ADVANCED Ni-BASED SINGLE CRYSTAL SUPERALLOYS

JIN Tao, ZHOU Yizhou, WANG Xinguang, LIU Jinlai, SUN Xiaofeng, HU Zhuangqi

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: JIN Tao, professor, Tel: (024)23971757, E-mail: tjin@imr.ac.cn

Supported by High Technology Research and Development Program of China (No.2014AA-041701) and National Natural Science Foundation of China (Nos.51331005 and 11332010)

Manuscript received 2015-08-10, in revised form 2015-08-27

ABSTRACT Ni-based single crystal superalloys have been widely used to produce turbine blades for advanced aero-engines because of the super temperature-related microstructural stability and comprehensive mechanical properties. However, due to effects of the high temperature and complicated stresses in service, the microstructures of superalloys might gradually evolve and fail in different modes. The present paper reviews the progress of microstructural stability and mechanical behavior including the γ' phase rafting, TCP phase precipitation, high temperature creep, low cycle fatigue and thermomechanical fatigue of single crystal superalloys. The addition of Ru improves the creep life of superalloys, but also indirectly promotes the occurrence of “topological inversion”. On the other hand, with the increase of aging temperature and time, the contents of refractory elements in μ phase rise sig-

* 国家高技术研究发展计划项目2014AA041701, 国家自然科学基金项目51331005和11332010资助
收到初稿日期: 2015-08-10, 收到修改稿日期: 2015-08-27
作者简介: 金 涛, 男, 1964年生, 研究员, 博士
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00429

nificantly. With the increase of applied tension stress, more μ phase precipitate from the γ matrix, whereas inverse tendency is shown under compression stress. Numerous planar defects are formed during precipitation of μ phase, and these defects promote the nucleation of P and R phases. During high temperature and low stress creep, an important dislocation a<010> superdislocation is observed, which moves in the γ' phase slowly by a combination of slide and climb. Under very high temperature, incubation with accelerating creep rate occurs before the primary stage, which relates to the extending process of the γ width. At last, the stacking fault energy is significantly reduced after Ru additions, and thus a series of complex deformation mechanisms occur during low cycle fatigue, *e.g*. stacking faults penetrating γ/γ' interface, trailing a/6<112> Shockley dislocations shearing into the γ' phase. During thermomechanical fatigue, the life of superalloys is influenced by the site of crack initiation, microstructural evolution and oxidation resistance.

KEY WORDS Ni-based single crystal superalloy, microstructural stability, mechanical behavior

镍基单晶高温合金由于其具有高的室温和高温强度、良好的塑性和断裂韧性、优异的蠕变与疲劳抗力、良好的高温组织稳定性和使用可靠性、良好的抗氧化和抗腐蚀性能等而被广泛应用于航空和航天等领域[1~3]. 国内外对镍基单晶高温合金开展了大量的研究, 我国近年来更是对该领域高度重视, 中国科学院金属研究所和北京航空材料研究院等研究单位开展了卓有成效的工作. 迄今为止, 根据承温能力的不同, 镍基单晶高温合金基本可以划分为五代, 如图1[1]所示. 大量合金元素的添加(如Re, Cr, Mo, Ta和W等)是镍基单晶高温合金具有较高承温能力的主要原因[2,3]. 特别是Re的添加, 大幅提高了合金的高温蠕变性能[1~3]. 但由于添加了大量的Re及其它难熔元素, 导致合金体系不稳定, 在服役的过程中容易析出拓扑密排(topological close-packed, TCP)相[4~7], 从而限制单晶高温合金高温性能的进一步提高. 为了解决这一问题, 近年来已有研究[8,9]充分利用Re和其它难熔元素在高温合金中的作用, 通过添加Ru等铂族元素提高组织稳定性, 并进一步提高合金的综合力学性能, 发展出了具有较好组织稳定性及更长蠕变寿命的第四、五代镍基单晶高温合金.

在单晶高温合金的发展过程中, 良好的高温组织稳定性以及综合力学性能一直是研究者们追求的目标, 但大量难熔元素的添加往往使得两者难以兼得. 本工作以镍基单晶高温合金的高温组织稳定性和力学行为为主线, 简要介绍先进镍基单晶高温合金的相关研究进展.

1 镍基单晶高温合金的组织稳定性

1.1 单晶高温合金的微观结构

镍基单晶高温合金中合金元素众多, 相互之间作用非常复杂, 但其微观结构却相对简单, 主要由γ基体相和γ'析出相(Ni_3Al)组成, 如图2[10,11]所示. 其中, γ相是以Ni为基体的fcc无序固溶体; γ'相为具有$L1_2$超晶格结构的有序fcc析出相, 是镍基单晶高温合金的主要强化相; γ'相以比较规则的方式镶嵌于γ基体中并与之呈共格关系($(100)_\gamma$//$(100)_{\gamma'}$, $[001]_\gamma$//$[001]_{\gamma'}$).

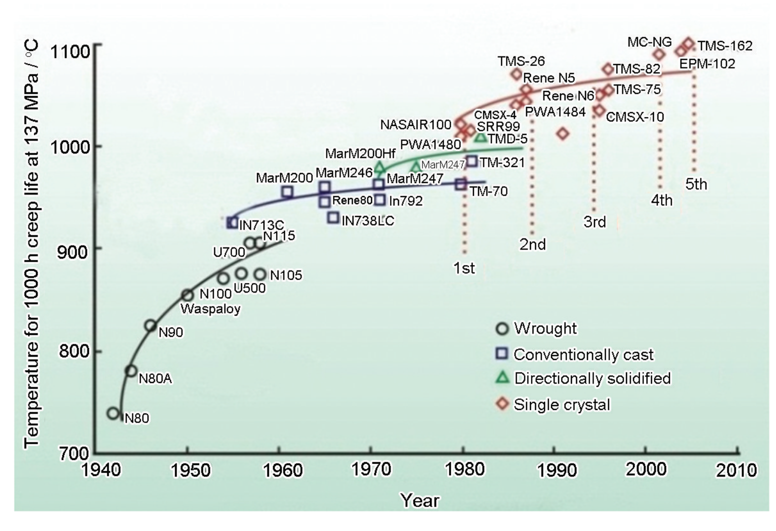


图1 高温合金承温能力的发展历程[1]

Fig.1 Evolution of the high-temperature capability of the superalloys[1]

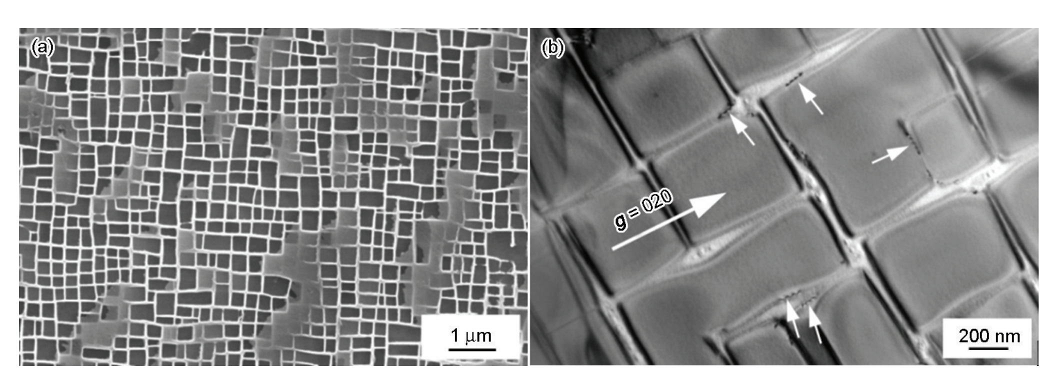


图2 典型镍基单晶高温合金热处理后的SEM像[10]和TEM像[11]

Fig.2 SEM[10] (a) and TEM[11] (b) microstructural configurations of typical Ni-based superalloy after heat treatment (Misfit dislocations present in γ/ γ' interface as marked by arows in Fig.2b)

组成相的尺寸、形貌以及体积分数对合金的力学性能影响较大. 对于大多数镍基单晶高温合金而言, γ'相呈立方状, 尺寸在0.2~0.5 μm之间, 体积分数约为65%[12]. γ'相晶格常数比γ相稍小, 差别在10^{-3}数量级[13], 因此在γ/γ'两相界面存在错配应力(位错)(图2b). γ相通道的宽度在50~100 nm之间(取决于合金的成分及热处理制度), γ相通道的宽度越宽位错越容易运动. 如前所述, 镍基单晶高温合金中包含众多合金元素, 且γ/γ'两相之间存在错配应力, 导致高温和复杂应力作用下合金组织不稳定, 发生如γ'相筏化(rafting)和TCP相析出长大等现象, 对合金的力学行为均有直接的影响.

1.2 γ'相的筏化

一般而言, 在高温长期时效或高温低应力蠕变时, 单晶高温合金的筏化过程难以避免, 几乎所有的镍基单晶高温合金都会发生筏化. 研究[14]表明, γ/γ'两相之间的弹性应力场对合金的筏化方向有决定作用: 当γ/γ'两相之间的错配度为负值时, 在拉伸条件下γ'相会发生N-型筏化(筏化方向与外加应力方向垂直), 在压缩条件下γ'相会发生P-型筏化(筏化方向与外加应力方向平行); 而当γ/γ'两相之间的错配度为正值时, 情形刚好相反. 实际上, 合金的错配度随着温度的变化而变化, 因此, 合金在高温蠕变时发生的筏化类型取决于该温度下错配度的正负和外加应力的方向.

在高温低应力蠕变条件下, γ'相筏型结构在稳态蠕变的初期就已经基本形成[15], 在此后的蠕变过程中筏型结构不断演化, 筏化的γ'相长度不断增加, γ基体不断被位错“剪断”, 在一定的蠕变温度和应力下可能会出现所谓的拓扑倒置(topological inversion)现象[16,17]. 拓扑倒置现象是镍基单晶高温合金长时间筏化的结果, 对合金的蠕变寿命有较大影响. Ru的添加提高了合金的高温低应力蠕变寿命, 但也间接促进了拓扑倒置现象的发生[17]; 对不同Ru含量的高温合金在超高温条件下的蠕变实验也表明, Ru的添加有使合金发生拓扑倒置现象的趋势[16].

理论上讲, 错配度越接近于零, 合金的两相结构越稳定, 筏化过程越慢. 但合金的错配度随温度的变化而变化, 因此, 在实际设计合金时应尽量使高温错配度接近于零. 另外, 筏化的两相结构可以阻碍基体位错的运动, 使合金在高温下保持较高的强度, 因此, 筏化结构在一定程度上有利于合金保持较长的稳态蠕变阶段[17]. 今后需要进一步从原子尺度和计算模拟的角度来研究γ/γ'两相的界面, 澄清界面的演化规律, 并探讨如何减缓合金筏化的过程, 以提高组织稳定性.

1.3 单晶高温合金中的拓扑密排相

由于含有大量的难熔元素, 在长期热暴露或服役过程中, 镍基单晶高温合金会析出一些富含难熔元素且具有复杂晶体结构的金属间化合物相, 这些相的晶体结构中只存在四面体间隙, 原子高度密排. 由于其特殊的密排结构, 这些相被称为TCP相[18,19]. 镍基单晶合金中的TCP相有σ, μ, P和R相等, 其晶体学信息列于表1[18,19].

从热力学角度来看, TCP相的形核驱动力受γ相中TCP相形成元素过饱和度的控制. 研究[20~23]认为, 合金中添加Ru导致的合金元素“逆分配”、Re和W等元素在γ基体中固溶度增加以及γ基体与TCP相间晶格错配度改变可能是抑制TCP相形核的主要原因. TCP相的长大受元素扩散控制[20], Ru的添加可以抑制TCP相的析出. 但到目前为止, 没有直接证据证明Ru或其它元素的添加可以显著降低TCP相形成元素的扩散速率. 可以肯定的是, Ru的添加改变了合金元素之间的相互作用, 从而影响

表1 σ, μ, P和R相的晶体学参数[18,19]

Table 1 Crystallography of σ, μ, P and R phases[18,19]

TCP phase	System	Space group	Atom per cell	Coordination polyhedra				Lattice parameter nm
				CN12	CN14	CN15	CN16	
σ	Tetragonal	*P*42/*mnm*	30	10	16	4	0	*a*=0.912 *c*=0.472
μ	Rhombohedral	*R*-3*m*	13	7	2	2	2	*a*=0.476 *c*=2.583
P	Orthorhombic	*Pnma*	56	24	20	8	4	*a*=1.689 *b*=0.475 *c*=0.907
R	Rhombohedral	*R*-3	53	27	12	6	8	*a*=1.093 *c*=1.934

TCP相的长大过程. 最近, TEM原位观察TCP相高温析出行为的研究[24]表明, Ru的添加可以同时降低TCP相的形核和长大速率. 而高温虽然降低了TCP相形核速率, 但却提高了其长大速率, 最终导致TCP相的加速析出. 综上所述, 虽然很多研究者尝试解释TCP相的形核与长大过程以及Ru元素抑制TCP相形成的机理, 但仍然没有形成统一的观点.

TCP相的形貌和数量对合金的力学性能有显著影响. 目前对μ相的研究较多. 含Re合金中μ相通常呈棒状、片状及颗粒状. 大片状的μ相破坏γ/γ′两相组织的连续性, 导致合金蠕变过程中变形不均匀; 少量棒状的μ相对合金性能的影响不大, 但"软化"了γ基体; 大颗粒的μ相虽然能够引起应力集中, 但不足以导致裂纹的萌生. 长期时效时间、温度以及合金元素都会影响μ相的成分及数量. 长期时效的后期相对于前期, 以及高温时效相对于低温时效, μ相中的难熔元素含量都会明显增多; Re含量的增加使合金稳定性降低, 高温时效时析出的TCP相数量明显增多, 但并未改变TCP相的类型(均为μ相). 高温蠕变时, 外加应力的大小和方向、γ/γ′之间的错配应力以及γ′相的演化都能够影响μ相的析出, 随着外加拉应力的增加, μ相的析出量增加, 压应力则相反, 这主要是由于外加应力改变了γ和μ相之间的界面错配关系所致[25].

TCP相的微观结构较为复杂, 存在多种缺陷. 对不同Ru含量的高Re单晶高温合金在1100 ℃, 1000 h等温时效和1100 ℃, 150 MPa蠕变后TCP相析出行为的研究结果表明, 析出的TCP相均是内部存在大量面缺陷的μ相, 这些面缺陷主要包括孪晶、微孪晶、层错等(图3[26]); Ru的添加可以抑制TCP相的析出, 但同时却促进了μ相内部缺陷数量的增加. 另外, μ相的析出过程非常复杂, 经常与其它类型的TCP相(P相或R相等)共生(图4[26]). P相或R相均在μ相中的层错位置形核, 并不断地消耗μ相而长大, 但基体仍是μ相, P相和R相所占的比例较小. 进一步研究Ru对无Re单晶高温合金TCP相析出行为的影响[27], 结果表明, 在980 ℃长期时效时, 由于Ru降低了TCP相和γ相之间的共格界面能ΔG_{LD}, 减小了TCP相形核的阻力并且促进了W在枝晶干的偏析, 因而导致TCP相的析出量增加; 但在1100 ℃长期时效时, TCP相的数量却先增加后减小; 并且, Ru的添加使合金的TCP相温度-时间转变曲线左移. 另外, σ相在某些温度条件下比较常见, 而涉及P相和R相析出的文献较少, 尤其是R相在镍基单晶合金中析出的TCP相中很少见[23]. 也有研究[28]发现, Ru的添加促进了TCP相的析出. 这为Ru在高温合金中的本质作用引入了争议, 需要更详细的工作来澄清.

一般认为, 大量片状TCP相会对合金的蠕变性能造成严重损害, 因此, 避免TCP相的析出是合金设计的一个重要方面. TCP相的形成主要受电子因素控制, 与合金的电子空位数有关, 可以通过计算合金中的电子空位数N_V来预测TCP相的析出[2].

2 镍基单晶高温合金的力学行为

2.1 高温低应力蠕变行为

虽然空心涡轮叶片已经设计出比较理想的复

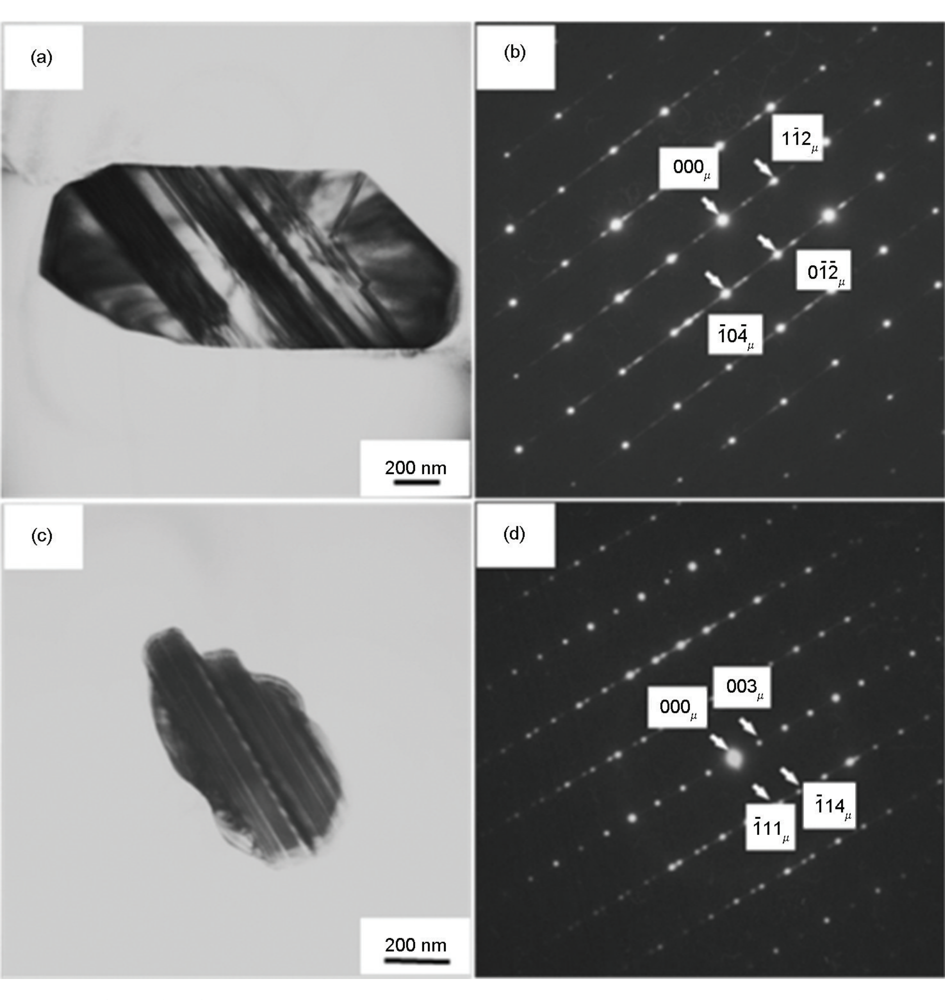


图3 含3%Ru的高Re单晶高温合金在1100 ℃长期时效1000 h和无Ru合金在1100 ℃, 150 MPa蠕变断裂后析出的TCP相形貌及其相应的选区衍射斑点[26]

Fig.3 TEM image of a TCP precipitate in a high Re single crystal superalloy with 3%Ru addition after thermal aging at 1100 ℃ for 1000 h (a) and its SAED pattern (b), TEM image of a TCP precipitate in a high Re single crystal superalloy without Ru after creep rupture at 1100 ℃ and 150 MPa (c) and its SAED pattern (d)[26]

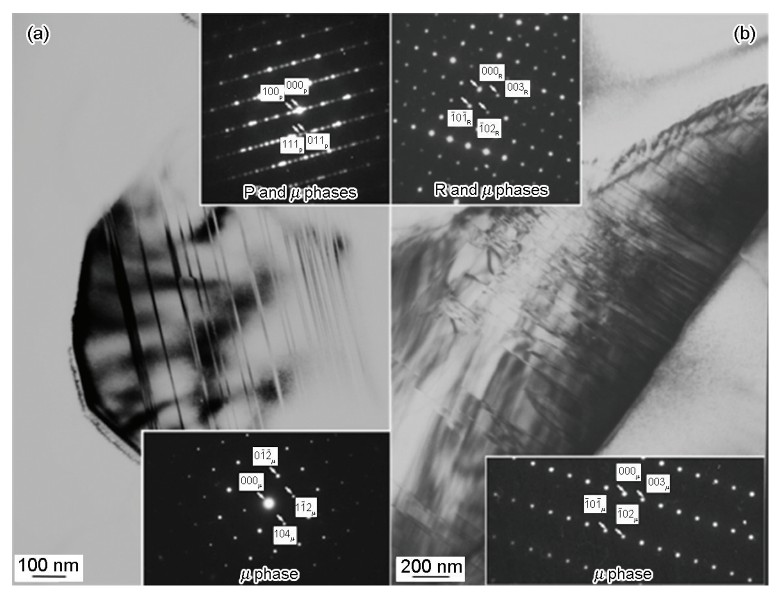


图4 μ相分别与P相和R相的共生[26]

Fig.4 TEM images showing intergrowth of μ and P phases and corresponding SAED pattern (insets) (a) and intergrowth of μ and R phases and corresponding SAED pattern (insets) (b)[26]

杂冷却通道, 然而在实际的服役过程中叶片边缘的表面温度仍然很高, 同时还受离心应力的作用. 因此, 在温度和应力的共同作用下导致的高温蠕变损伤是镍基单晶高温合金的重要失效机制. 根据蠕变速率的变化, 一般可将蠕变过程分为3个阶段: 蠕变初期阶段、蠕变稳态阶段和蠕变第三阶段.

在蠕变初期, 最明显的特征是具有较高的蠕变速率. 微观上, 大量不同滑移系的 $a/2\langle101\rangle\{111\}$ 位错启动, 领先的螺位错段在水平基体通道内不同的 $\{111\}$ 面发生交滑移, 并在 γ/γ' 两相界面留下60°混合位错[11,29]. 由于在蠕变变形之初 γ 基体内位错数量很少, 因此, 大量的位错可以在基体内迅速萌生和增殖, 在宏观蠕变曲线上表现为具有较高的蠕变速率, 塑性应变累积迅速增加. 随着蠕变的进行, 位错开始在 γ/γ' 界面塞积, 位错的运动逐渐变得困难, 蠕变曲线上表现为应变速率迅速降低. 基体中不同滑移系的界面位错在温度、外加应力、错配应力以及位错之间应力场的相互作用下开始发生反应, 并逐渐演化成界面位错网格[30].

蠕变速率的显著降低是蠕变进入稳态阶段的标志. 随着蠕变的进行, 界面位错网格进一步演化, 逐渐演化成更加规则的六边形或者四边形结构[30]. 大部分研究者认为, 界面位错网格的密集程度与 γ/γ' 两相界面的错配度有关, 错配度越大则位错网格越密集, 因为密集的界面位错网格可以有效地释放错配应力. Zhang 等[31]首先提出致密位错网格可以有效阻碍基体位错切入 γ' 相, 延长稳态蠕变阶段. 但形成致密位错网格需要合金具有较负(正)的错配度, 而错配度绝对值越大合金筏化进程越快. 最近, 对镍基单晶高温合金高温低应力蠕变时Re的偏聚与界面位错网格的耦合关系的研究[32]发现, 在 γ/γ' 界面存在3种不同类型的突起, 且这种突起与Re, Cr和Co的偏聚有关, 这一研究结果有助于理解界面位错与元素的关系.

在稳态蠕变阶段, 随着蠕变的进行, 少量不同类型的超位错开始切入筏化的 γ' 相中. 超位错主要有2种: $a\langle101\rangle$ 超位错和 $a\langle010\rangle$ 超位错. 其中, $a\langle101\rangle$ 超位错是镍基单晶高温合金在各种变形条件下(拉伸、中温高应力和高温低应力蠕变、低周疲劳和热机械疲劳等)最为常见的一种位错类型, 也是重要的位错之一. 一般认为此位错是由相同 $\{111\}$ 面上Burgers矢量相同的2根 $a/2\langle101\rangle$ 位错在 γ/γ' 界面结合而成[33]. 当切入 γ' 相时, 2根 $a/2\langle101\rangle$ 分位错之间的间距是由 γ' 相中的反相畴界(antiphase boundary, APB)能决定的, 一般情况下由于 γ' 相的APB能很高, 所以2根 $a/2\langle101\rangle$ 分位错之间的间距很小. 在稳态蠕变过程中, 由于界面位错网格的阻碍作用且APB能高, 与基体位错数量相比, 切入 γ' 相的 $a\langle101\rangle$ 超位错数量很少, 因此, 合金在稳态蠕变阶段的塑性应变累积并不显著.

在高温低应力蠕变的过程中, 镍基单晶高温合金另一种重要的位错是 $a\langle010\rangle$ 超位错. 对Ru含量不同的2种镍基单晶高温合金的高温低应力蠕变行为的研究[17,34]发现, 在研究涉及的所有蠕变条件下都可以观察到 $a\langle010\rangle$ 超位错, 并将其分为2类: 长直的超位错和“之”字形的超位错; 同时发现, 在1000 ℃高应力条件下, 稳态蠕变速率比1100和1140 ℃低应力条件下的要低, 这可能与 $a\langle010\rangle$ 超位错的运动方式有关. 有研究[35,36]认为, $a\langle010\rangle$ 超位错是由2个Burgers矢量不同的 $a/2\langle011\rangle$ 基体位错在 γ/γ' 两相界面相遇并发生反应形成的, 切入 γ' 相后位于 $\{001\}$ 面上, 其位错的核心并不致密, 由2个不同Burgers矢量的分位错所组成, 它们通过滑移和攀移相结合的方式在 γ' 相中缓慢运动, 其中攀移控制着超位错的运动速率. 因此, 高温下超位错的运动速率更高些.

与 $a\langle101\rangle$ 超位错不同, $a\langle010\rangle$ 超位错有其自身的形态特点. 通过对比2种超位错的形态发现[34], $a\langle101\rangle$ 超位错的位错线主要沿[100]和[010]方向, 而 $a\langle010\rangle$ 超位错的位错线主要沿[110]和 $[1\bar{1}0]$ 方向(均投影到(001)面), 这可能与2种位错的能量状态有关. 另外, 还发现在相同的温度下, $a\langle101\rangle$ 超位错切入 γ' 相所需的应力比 $a\langle010\rangle$ 超位错要高一些. 总体来说, 对 $a\langle101\rangle$ 超位错在高温蠕变过程中作用的研究还很不充分, 特别是在其产生条件、运动方式以及蠕变中的作用等方面.

蠕变第三阶段表现为蠕变应变急剧增大, 是一个应变软化的阶段, 亦称为蠕变加速阶段. 镍基单晶高温合金中, 可动位错密度的增加以及拓扑倒置现象的出现是导致蠕变第三阶段应变速率大幅升高的2个最重要原因[26]. 在这一阶段, 蠕变变形主要靠位错切割 γ' 相来实现, 位错的类型包括 $a\langle101\rangle$ 超位错、60°或螺型超位错、$\langle010\rangle$ 超位错甚至层错等[37]. 在蠕变第三阶段, 界面位错网不再稳定, 位错明显弓出和移动. 此外, 枝晶间的铸造缩孔对合金的最终断裂影响很大, 因为对合金产生致命损伤的微裂纹多在孔洞处萌生并在蠕变第三阶段迅速扩展[38]. 另外, 在蠕变最后阶段出现的腐蚀、氧化、微孔聚集、裂纹

扩展等现象也是合金损伤的重要因素. 除了上述蠕变机制外, 对高温低应力蠕变筏化过程中消失的γ基体与位错之间的关系及其对蠕变速率的影响也进行了研究, 并在γ'析出相中观察到了复杂位错以及位错列的存在[15], 表明高温低应力蠕变仍需进一步研究.

2.2 超高温蠕变行为

目前, 先进的镍基单晶高温合金可在高达1100 ℃的条件下长期服役并具有一定的强度和组织稳定性. 对这类合金来说, 超过1150 ℃的高温条件也可以被称为超高温. 在一些紧急情况下(例如双引擎直升机中的一个发动机停车的情况), 合金的短时服役温度可以高达1200 ℃[39]. 因此, 对合金在超高温等极端条件下的蠕变行为的研究显得尤为重要. 到目前为止, 涉及到镍基单晶高温合金超高温蠕变的工作并不多.

对不同Ru含量的3种先进镍基单晶高温合金在不同温度和应力下的超高温蠕变行为研究[26]发现, 3种合金在1150 ℃, 100 MPa和1180 ℃, 70 MPa条件下的超高温蠕变曲线均表现出4个不同的蠕变阶段, 即孕育期、第一蠕变阶段、第二蠕变阶段和第三蠕变阶段; 蠕变速率呈现出先增大再减小, 然后再增大的趋势; 认为γ基体通道在超高温下不同程度的宽化是导致合金在蠕变第一阶段之前出现时间很短孕育期的原因, 且孕育期的长短取决于γ'相的粗化情况.

在上述2种条件下, 当蠕变应变分别达到(1.0±0.2)%和(0.65±0.05)%后, 蠕变进入加速阶段, 蠕变速率急剧增大, 并在随后的数十小时内断裂[26], 这一研究结果与文献[38]的观点一致. 由于Ru的添加明显降低了合金的最小蠕变速率, 延长了稳态蠕变阶段, 因此, 随着Ru的添加合金超高温低应力蠕变寿命显著提高. 总体来说, Ru的添加能减小界面位错网间距、提高界面位错网的稳定性、使界面位错网分布更加均匀, 同时提高γ'相的高温稳定性及其在超高温下的体积分数. 这些因素是降低合金稳态蠕变速率、延长蠕变第二阶段持续时间、并最终提高合金蠕变寿命的原因. 对MC-NG系列合金的超高温蠕变行为的研究[40]也认为, 合金具有较高的γ'相固溶温度是该合金具有较长超高温蠕变寿命的原因, 即在超高温条件下合金组织仍含有较高体积分数的γ'相.

上述不同Ru含量的3种合金在2种条件下的超高温蠕变变形过程中均未出现拓扑倒置现象, 蠕变第三阶段的起源是由于颈缩区内孔洞(包括铸造缩孔和拓扑密排相诱发的孔洞)边缘裂纹的失稳扩展所致[26], 这一结论也与文献[38]的研究结果一致. 综上所述, 在温度的作用下, 超高温蠕变时各种与热激活相关的过程都会加速, 因此, 在大多数超高温条件下合金的蠕变寿命都会不同程度降低.

2.3 低周疲劳行为

低周疲劳(low cycle fatigue, LCF)是燃气涡轮发动机单晶叶片服役过程中的重要损伤机制.

2.3.1 低温范围 平面滑移是镍基单晶高温合金在室温低周疲劳变形时位错滑移的主要特征[41], 滑移带可以连续剪切γ和γ'相, 其出现与最初的加工硬化有关, 这一模型随后会导致合金出现循环软化[42]. 在室温变形时, 随着总应变幅的增加, 滑移带的密度显著增加. 对不同Re含量镍基单晶高温合金在低温阶段的低周疲劳行为的研究[41]表明, 从室温到250 ℃, 合金表面出现大量的滑移带, 滑移带可以直接切割γ'相, γ'相几乎没有强化作用, 裂纹沿着滑移带扩展, 这一研究结果与文献[43]的结论一致. 而对含Ru镍基单晶高温合金室温低周疲劳的研究[44]发现, 合金在循环一定的周次后并没有出现循环软化, 而是出现明显的循环硬化行为, 而且样品中滑移带的数量很少, 并发现少部分位错具有三维分布特征, 且这种三维分布的位错是合金在900 ℃低周疲劳后滑移带的重要组成部分, 表明在实际的疲劳过程中位错的运动非常复杂. 除了产生滑移带外, 在低温范围低周疲劳时还可以观察到以下几种变形机制[42~44]: (1) a<101>超位错切割γ'相; (2) a<101>超位错在切割γ'相的过程中发生分解, 产生层错环(stacking fault loop); (3) 少量的a/2<101>基体位错在γ/γ'两相界面发生分解, a/3<112>分位错切入析出相并产生层错; (4) 在含Ru合金中, a/2<101>位错在基体内发生分解并产生层错.

2.3.2 中温和高温范围 随着变形温度的升高, 镍基单晶高温合金的循环应力响应曲线开始出现差异. 对DD98镍基单晶合金的中温和高温低周疲劳行为的研究[45]表明, 在750 ℃, 合金表现出稳定的循环应力响应行为, 仅在循环末期有短期的软化, 而在950 ℃下合金表现出明显的循环软化行为; 合金的疲劳寿命随温度的升高而减小, 但在高应变幅下, 温度的影响减小; 随着总应变幅的增加, 疲劳裂纹萌生及扩展早期在断口上的比例相应减小, 且疲劳失效呈多源开裂. 文献[46,47]的研究结果与以上结论一致, 同时还发现, 中温疲劳时合金出现明显

显的拉压不对称性. 但最近的研究[44]指出, 含Ru的第四代单晶高温合金在760 ℃变形时出现轻微的加工硬化, 在900 ℃变形时则出现明显的加工硬化, 而在980 ℃高温变形时合金循环应力基本没有变化, 没有出现明显的软化行为, 这可能与其所研究的合金体系有关.

在中温和高温疲劳时, 合金的层错能随温度的升高而升高, 导致合金的微观变形机制发生明显的变化. 对镍基单晶高温合金的低周疲劳行为研究[41]发现, 超过峰值温度 T_p 后很难观察到滑移带, 位错的滑移方式逐渐由平面滑移转变为波状滑移. 在中温和高温范围, 位错的运动方式主要为滑移、攀移、位错之间交互作用、在 γ/γ' 界面形成不规则位错网格以及少数层错切割 γ' 相等[42,44,47~49]. 随着温度的升高, 滑移带数量减少, 但裂纹仍沿滑移带扩展; 而在900 ℃时, 合金的变形比较均匀, 但蠕变和氧化加剧了合金的疲劳损伤[41]. 最近的研究结果[44]表明, 含Ru的合金从室温到980 ℃低周疲劳后, 其基体和析出相中均出现层错, 表明Ru的添加显著降低了合金的层错能, 并在一定程度上改变了合金的疲劳变形机制; 900 ℃低周疲劳后观察到正在演化的滑移带, 交滑移位错、相互缠结的位错以及基体和析出相中的层错是其主要的组成部分(图5[44]).

除了上述提到的几种变形机制外, 在研究不同Ru含量的2种镍基单晶高温合金的低周疲劳时, 发现层错可以贯穿 γ/γ' 界面, a/6<112> Shockley拖后位错可以切入 γ' 相, 并在 γ' 超晶格结构中观察到Lomer-Cottrell位错的存在[15]. 在分析镍基单晶高温合金低周疲劳过程时, 这些都是不可忽略的变形机制.

2.4 热机械疲劳行为

热机械疲劳(thermal-mechanical fatigue, TMF)是指材料在同时承受温度和载荷变化时的低周疲劳行为. 与等温低周疲劳相比, 热机械疲劳能更真实地模拟材料在服役过程中的受力与变形, 因而能更准确地对材料进行寿命评估.

对SRR99单晶高温合金的热机械疲劳研究[50]表明, 在IP-(同相位, 即最大应变对应最高温度)和OP-(反相位, 即最大应变对应最低温度) TMF高温半周, 所有应变幅下合金都表现为初始循环软化, 而在低温半周则表现为初始循环硬化特征; IP小应变幅下, TMF试样为微孔聚集型断裂, 裂纹在试样的表面萌生, 在氧化和蠕变的联合作用下扩展, 而随着机械应变幅的增加, 循环塑性变形引起的疲劳是IP-TMF断裂的主要原因; 在OP条件下, 疲劳裂纹主要在试样的表面产生, 并且在拉伸应力的作用下迅速扩展, 此时氧化和蠕变作用并不明显, 因此应为应力控制的疲劳过程; 由于裂纹萌生和扩展机制的差异, 合金IP-TMF的寿命高于OP-TMF. 这一研究结果与CMSX-6镍基单晶高温合金的热机械疲劳行为的研究结果[51]一致. 而对DD8单晶合金的IP-TMF和OP-TMF研究[52]发现, IP-TMF寿命低于OP-TMF, 认为裂纹萌生位置差异是导致合金寿命反转的原因, 在IP-TMF条件下裂纹从合金内部的孔洞处开始萌生, 而在OP-TMF的条件下裂纹从合金的表面萌生. 虽然文献[50]认为IP-TMF和OP-TMF时裂纹在样品中萌生的位置基本一致, 但结果却完全相反, 这表明合金的疲劳断裂不仅与裂纹萌生的位置有关, 还与合金内部微观结构的变化以及合金的抗氧化性能有关.

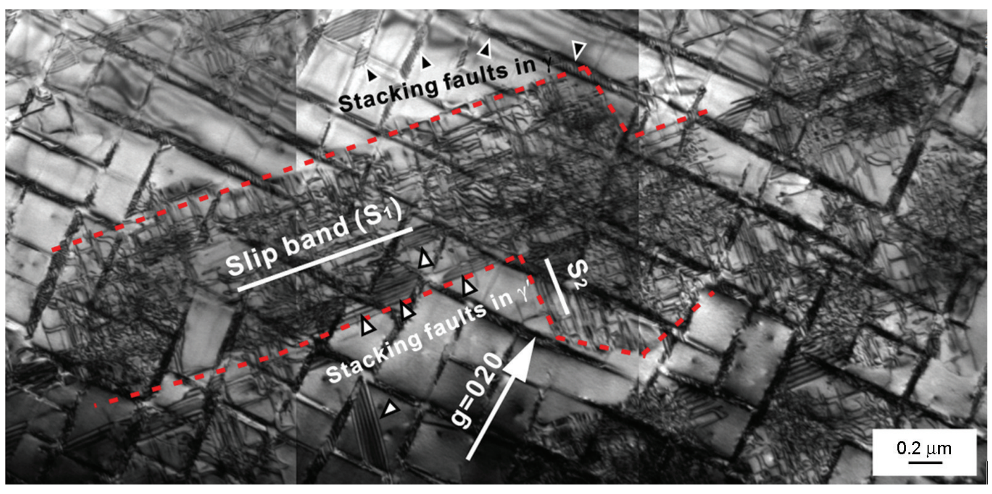


图5 含3%Ru镍基单晶高温合金在900 ℃低周疲劳之后的微观组态[44]

Fig.5 Two-beam bright-field TEM image showing microstructure configurations of a Ni-based single crystal superalloy containing 3%Ru after low cycle fatigue failure at 900 ℃ ($\Delta\varepsilon_t$=1.6%, image was taken close to the [001] zone axis)[44]

近年来, 单晶高温合金的疲劳断裂机制取得了新的进展, 孪晶导致的疲劳开裂成为研究的热点. 研究[53,54]发现, TMS-82 和 CMSX-4 镍基单晶高温合金热机械疲劳时, 孪晶在合金变形局部化以及断裂的过程中起到非常重要的作用. 但 AM3[55], SRR99[50] 以及 DD98[56] 镍基单晶高温合金在热机械疲劳失效后并没有观察到孪晶的存在, 合金的变形主要以位错滑移以及层错切割 γ' 相为主. 以上研究表明, 相位、温度、应变幅以及波形等的变化都会对热机械疲劳变形机制产生显著的影响. 虽然一些研究者已对镍基单晶高温合金的热机械疲劳行为进行了初步的探索, 但对疲劳过程中的塑性变形机制以及裂纹萌生扩展的过程还远没有了解清楚.

3 结语

镍基单晶高温合金经过几十年的发展, 在微观组织稳定性和力学行为等方面取得了重要的进展. 虽然研究者们尝试添加一些贵金属元素(如 Ru 等) 以提高组织稳定性并取得了一定的研究进展, 但依然不能显著延缓 γ' 相的筏化进程以及完全抑制 TCP 相的析出, 合金的力学性能还没有得到充分的发挥. 从合金应用的角度来看, 今后对镍基单晶高温合金组织稳定性和力学性能的研究应注重以下几个方面.

(1) 提高合金组织的稳定性. 优化调整现有合金成分或者探索添加新的元素(包括非金属元素), 进一步提高合金高温组织稳定性.

(2) 继续追求更高的蠕变强度. 通过研究现有合金高温或超高温蠕变条件下的微观结构变化, 探索合金可以保持高温强度的变形机制, 为设计抗蠕变性能更加优异的合金打下良好的基础.

(3) 深入研究镍基单晶高温合金的疲劳失效机制. 高温合金的疲劳过程非常复杂, 裂纹在不同的条件下萌生的方式和位置并不一致, 导致很难建立一个统一的断裂失效模型来描述这一过程, 因此需要更多的工作来探讨微观组织演化与疲劳断裂之间的关系.

参考文献

[1] Reed R C. *The Superalloys Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 19

[2] Hu Z Q, Liu L R, Jin T, Sun X F. *Aeroengine*, 2005; 31(3): 1
(胡壮麒, 刘丽荣, 金　涛, 孙晓峰. 航空发动机, 2005; 31(3): 1)

[3] Sun X F, Jin T, Zhou Y Z, Hu Z Q. *Mater China*, 2012; 31(12): 1
(孙晓峰, 金　涛, 周亦胄, 胡壮麒. 中国材料进展, 2012; 31(12): 1)

[4] Darolia R, Lahrman D F, Field R D, Sisson R. In: Antolovich S D, Stusrud R W, MacKay R A, Anton D L, Khan T, Kissinger R D, Klarstrom D L eds., *Superalloys 1988*, Champion, PA: TMS, 1988: 255

[5] Tan X P, Liu J L, Jin T, Hu Z Q, Hong H U, Choi B G, Kim I S, Jo C Y. *Philos Mag Lett*, 2012; 92: 556

[6] Tan X P, Liu J L, Jin T, Hu Z Q, Hong H U, Choi B G, Kim I S, Yoo Y S, Jo C Y. *Metall Mater Trans*, 2012; 43A: 3608

[7] Tan X P, Hong H U, Choi B G, Kim I S, Jo C Y, Jin T, Hu Z Q. *J Mater Sci*, 2013; 48: 1085

[8] Argence D, Vernault C, Desvallées Y, Fournier D. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, McLean M, Olson S, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Champion, PA: TMS, 2000: 829

[9] Zhang J X, Koizumi Y, Kobayashi T, Murakumo T, Harada H. *Metall Mater Trans*, 2004; 35A: 1911

[10] Wang X G, Liu J L, Jin T, Sun X F. *Mater Sci Eng*, 2014; A598: 154

[11] Wang X G, Liu J L, Jin T, Sun X F, Hu Z Q, Do J H, Choi B G, Kim I S, Jo C Y. *Mater Des*, 2015; 67: 543

[12] Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y, Harada H. *Acta Mater*, 2004; 52: 3737

[13] Mughrabi H. *Mater Sci Technol*, 2009; 25: 191

[14] Pollock T M, Argon A S. *Acta Metall*, 1994; 42: 1859

[15] Wang X G. *PhD Dissertation*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2015
(王新广. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2015)

[16] Tan X P, Liu J L, Jin T, Hu Z Q, Hong H U, Choi B G, Kim I S, Jo C Y. *Mater Sci Eng*, 2013; A580: 21

[17] Wang X G, Liu J L, Jin T, Sun X F, Zhou Y Z, Hu Z Q, Do J H, Choi B G, Kim I S, Jo C Y. *Adv Eng Mater*, 2015; 17: 1034

[18] Rae C M F, Reed R C. *Acta Mater*, 2001; 49: 4113

[19] Seiser B, Drautz R, Pettifor D G. *Acta Mater*, 2011; 59: 749

[20] Yeh A C, Tin S. *Metall Mater Trans*, 2006; 37A: 2621

[21] Hobbs R A, Zhang L, Rae C M F, Tin S. *Metall Mater Trans*, 2008; 39A: 1014

[22] Ofori A P, Humphreys C J, Tin S, Jones C N. In: Green K A, Pollock T M, Harada H, Howson T E, Reed R C, Schirra J J, Walston S eds., *Superalloys 2004*, Champion, PA: TMS, 2004: 787

[23] Sato A, Harada H, Yokokawa T, Murakumo T, Koizumi Y, Kobayashi T, Imai H. *Scr Mater*, 2006; 54: 1679

[24] Gao S, Zhou Y Z, Li C F, Cui J P, Liu Z Q, Jin T. *J Alloys Compd*, 2014; 610: 589

[25] Cheng K Y. *PhD Dissertation*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2009
(成魁宇. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2009)

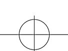
[26] Tan X P. *PhD Dissertation*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2012
(谭喜鹏. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2012)

[27] Luo Y P. *Master Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2014
(罗银屏. 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 沈阳, 2014)

[28] Chen J Y, Feng Q, Sun Z Q. *Scr Mater*, 2010; 63: 795

[29] Pollock T M, Argon A S. *Acta Metall*, 1992; 40: 1

[30] Field R D, Pollock T M, Murphy W H. In: Antolovich S D, Stus-



rud R W, MacKay R A, Anton D L, Khan T, Kissinger R D, Klarstrom D L eds., *Superalloys 1992*, Champion, PA: TMS, 1992: 557
[31] Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y, Kobayashi T, Harada H, Masaki S. *Metall Mater Trans*, 2002; 33A: 3741
[32] Huang M, Cheng Z Y, Xiong J C, Li J R, Hu J Q, Liu Z L, Zhu J. *Acta Mater*, 2014; 76: 294
[33] Gabrisch H, Mukherji D. *Acta Mater*, 2000; 48: 3157
[34] Wang X G, Liu J L, Jin T, Sun X F, Zhou Y Z, Hu Z Q, Do J H, Choi B G, Kim I S, Jo C Y. *Mater Sci Eng*, 2015; A626: 406
[35] Eggeler G, Dlouhy A. *Acta Mater*, 1997; 45: 4251
[36] Srinivasan R, Eggeler G F, Mills M J. *Acta Mater*, 2000; 48: 4867
[37] Zhang J X, Murakumo T, Koizumi Y, Kobayashi T, Harada H. *Acta Mater*, 2003; 51: 5073
[38] Reed R C, Cox D C, Rae C M F. *Mater Sci Eng*, 2007; A448: 88
[39] le Graverend J B, Cormier J, Jouiad M, Gallerneau F, Paulmier P, Hanmon F. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 5295
[40] Caron P. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, McLean M, Olson S, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Champion, PA: TMS, 2000: 737
[41] Li Q Q. *Master Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2012
(李芹芹. 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 沈阳, 2012)
[42] Li P, Li Q Q, Jin T, Zhou Y Z, Li J G, Sun X F, Zhang Z F. *Int J Fatigue*, 2014; 63: 137
[43] Auerswald J, Mukherji D, Chen W, Wahi R P. *Z Metallkd*, 1997; 88: 652
[44] Wang X G, Liu J L, Jin T, Sun X F, Zhou Y Z, Hu Z Q, Do J H, Choi B G, Kim I S, Jo C Y. *Scr Mater*, 2015; 99: 57
[45] Zhang X. *PhD Dissertation*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2006
(张 炫. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2006)
[46] Gabb T P, Welsch G E. *Scr Metall*, 1986; 20: 1049
[47] Gabb T P, Welsch G E. *Acta Metall*, 1989; 37: 2507
[48] Milligan W W, Jayaraman N. *Mater Sci Eng*, 1986; 82: 127
[49] Zhou H, Ro Y, Harada H, Aoki Y, Arai M. *Mater Sci Eng*, 2004; A381: 20
[50] Han G M. *Master Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2010
(韩国明. 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 沈阳, 2010)
[51] Kraft S, Zauter R, Mughrabi H. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*, 1993; 16: 237
[52] Liu F, Wang Z G, Ai S H, Wang Y C, Sun X F, Jin T, Guan H R. *Scr Mater*, 2003; 48: 1265
[53] Zhang J X, Harada H, Ro Y, Koizumi Y, Kobayashi T. *Acta Mater*, 2008; 56: 2975
[54] Moverare J J, Johansson S, Reed R R. *Acta Mater*, 2009; 57: 2266
[55] Zhang J. *PhD Dissertation*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2006
(张 剑. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2006)
[56] Xu Y B. *Master Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2013
(徐砚博. 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 沈阳, 2013)

(责任编辑:肖素红)

